

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05313376
PUBLICATION DATE : 26-11-93

APPLICATION DATE : 08-05-92
APPLICATION NUMBER : 04116034

APPLICANT : TOYOBO CO LTD;

INVENTOR : NANHEI MASARU;

INT.CL. : G03F 7/11 G03F 7/00

TITLE : ADHESION PREVENTING LAYER FOR PHOTSENSITIVE RESIN PRINTING PLATE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an adhesion preventing layer having satisfactory peeling property to a flexible photosensitive resin printing plate, generating no fine wrinkles and independent of temp. and humidity.

CONSTITUTION: This adhesion preventing layer for a photosensitive resin printing plate is obtd. with a compsn. contg. a polymer developable with water or an aq. soln. and an anionic, nonionic or amphoteric surfactant. The angle of contact of the adhesion preventing layer with a methylene iodide soln. is 35-60°C.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-313376

(43)公開日 平成5年(1993)11月28日

(51)Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11	5 0 1			
7/00	5 0 2	7124-2H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

(21)出願番号	特願平4-118034	(71)出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日	平成4年(1992)5月8日	(72)発明者	永原 直徳 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72)発明者	富田 晃 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72)発明者	岡平 勝 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 感光性樹脂印刷版用粘着防止層

(57)【要約】

【目的】 柔軟性のある感光性樹脂版に対して剥離性が良く、小シワの発生がなく、且つ温湿度の影響を受けない粘着防止層を得る。

【構成】 感光性樹脂印刷原版における粘着防止層組成物であって、水又は水性で現像することができる高分子ポリマーに対して、アニオン系、ノニオン系、両性系より選ばれた界面活性剤を含有し、その粘着防止層のヨウ化メチレン液による接触角度が35度から60度の範囲にあることを特徴としている。

(2)

特開平5-313376

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水系処理液で現像可能な感光性樹脂印刷版用の粘着防止層であって、該層が、水溶性ポリマーおよびアニオン系、ノニオン系、両性系より選ばれた一種以上の界面活性剤を含有し、且つ前記層のヨウ化メチレンによる接触角が35度～60度であることを特徴とする感光性樹脂印刷版用粘着防止層。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は柔軟性のある感光性樹脂印刷版、特に水系処理液で現像可能なフレキシ印刷版に適した粘着防止層に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 通常感光性樹脂を印刷版にする工程で、感光性樹脂原版の感光層の上に原図フィルムを真空密着させて活性光線で露光する方法が主として用いられている。ところが、感光性樹脂原版の感光層表面は通常粘着性を帯びていることが多く、この粘着性が強いと、原図フィルムを密着させる際に均一な密着ができず、従って画像の再現性が悪くなる。又、露光後に原図フィルムを原版から剥離する時に両者の粘着により剥離不良となり、両者とも損傷が生じるという問題がある。一方、近年、ビジネスホーム印刷分野でゴム状の柔軟な感光性樹脂凸版の需要が増しており、そのため感光性樹脂原版がより柔くなる傾向があり、原版の硬度が低くなるとより一層その粘着性が増すという問題がある。

【0003】 このような問題を解決するために、最も一般的に行なわれている方法は、感光性樹脂表面に粘着性の低いポリマーの薄膜を塗付する技術である。例えば特開昭51-49803号公報（ケン化度90%以上のポリビニルアルコール）、特開昭52-110010号公報（重合度80%以上、ケン化度70%～90%のポリビニルアルコール）、特開昭54-68224号公報（水溶性ポリマー）、特開昭56-110941号公報（可溶性ポリアミド）等が知られている。しかしながらこれらの方法には次のような問題がある。

【0004】 ① カバーフィルムと感光層との間にポリビニルアルコール薄膜を粘着防止層として設けた場合、製版工程でカバーフィルムを剥離する際、剥離さかけが不良でうまく剥離できないことがある。なお前記剥離さかけとは、最初カバーフィルムを粘着防止層からはがす作業のことであり、具体的には端を数回親指にてめくり上げる作業である。また前記剥離さかけが良好であったと原版が内側や外側に曲がり、原版表面に小ジワが発生し、この小ジワがレリーフ表面に残留し、印刷物のインキ濃度値となるという問題がある。

【0005】 ② 水溶性ポリマーの中でケン化度90%以上のポリビニルアルコールを除く非晶性のポリマー（例えば、アルキルセルロース、ビニル系ポリマー、マレイン酸共重合体など）はその薄膜の吸湿によって粘着性が著しく上昇し、目的の原図フィルムの密着性に支障が生じ

る。又、その薄膜の製造工程でブロッキング等の問題がある。

【0006】 ③ 水溶性ポリマー以外の薄膜は湿度依存性が無いが、近年感光性樹脂印刷版の現像には水系処理液を用いるタイプが主流となっている。そのため、水溶性もしくは水分散性ポリマーでない、現像前にその薄膜を除去する工程として、その薄膜を溶解するような有機溶剤で予め薄膜除去の工程が増えるので好ましくない。

【0007】 ところで感光性樹脂組成物がフレキシ印刷版用の場合、その感光性樹脂がより柔軟であり、粘着性が高いために非粘着性塗層の要求度が高く、特に前記①の小ジワ発生の問題が起こりやすい。そこでフレキシ印刷版用として、離型層をさらに設けた技術が特開昭57-208556号公報に、またシワ防止としてポリビニルアルコールに可塑剤を配合した技術が特開平2-113254号公報にそれぞれ開示されている。

【0008】 ところが前者の離型剤の塗布は製造工程が増えるのみならず、更に離型剤の上に非粘着性塗布層を塗布することはコート欠陥が生じ易く、高度の塗布技術が要求される。一方、後者の可塑剤を含むポリビニルアルコールの塗布層は湿度の影響を受け易く、高湿度下で吸湿による塗布層の粘着が生じて本来の非粘着性の目的が失われる欠点がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 前記のように、従来技術にあっても水系処理液で現像でき、柔軟性のある感光性樹脂版用の粘着防止層としてまだ適切なものが無いのが現状である。特に感光性樹脂版において、カバーフィルムの剥離さかけ及び剥離性よ否は、そのまま感光層表面の小ジワ発生に大きく影響する。例えば剥離さかけ及び剥離性の悪いカバーフィルムの場合、感光性樹脂版から無理な力でカバーフィルムを剥離しようとする為、その結果、感光性樹脂版が凸状に変形し、小ジワが発生する。また一度剥離を中断した後に、剥離を再開すると、中断した箇所に線状のスジ状シワが生じるので、一般にはカバーフィルムの剥離は中断せずに一様に剥離することが要求されているが、剥離の操作ミスなどで剥離を中断する機会があり、スジ状シワの発生を完全に防止することは難しい。一方剥離性が非常に良過ぎる場合は、前記問題は軽減できるものの、最も大きな問題は、感光性樹脂版の製造時、包装運搬および希望サイズに切断時、異常な割裂が発生し、その割裂した部分に小ジワが発生すること。更には製版作業時の持ち運び（ハンドリング性）が困難になることである。つまり単に剥離性を良くすれば良いというものではない。従って本発明では、水系処理液で現像でき、感光性樹脂版の製造及び製版工程を含めたカバーフィルムの取扱が容易であり、原図フィルムとの密着性も良く、しかも原版の小ジワの発生をなくすと同時に湿度の影響を受けない粘着防止層を

(3)

特開平5-313376

3

得ることを課題としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは粘着防止層について、前記欠点を解決するため鋭意検討した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は水系処置液で現像可能な感光性樹脂印刷版用の粘着防止層であって、該層が、水溶性ポリマーおよびアニオン系、ノニオン系、両性系より選ばれた一種以上の界面活性剤を含有し、且つ前記層のヨウ化メチレンによる接触角が35度〜60度であることを特徴とする感光性樹脂印刷版用粘着防止層である。

【0011】本発明において用いられる水溶性ポリマーとしては、少なくとも60%以上加水分解されたポリビニルアルコール及びカルボキシ変性ポリビニルアルコール、シラン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル等のポリビニルエーテル類、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアルギン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダ、水性シリコンアクリルグラフトポリマー、ポリエチレンオキサ이드、水溶性及び水分散性ポリエステル、水溶性ウレタン、エチルセルロース等の水溶性高分子ポリマー及び水性可溶高分子ポリマー、エチレンノポリビニルアルコール共重合体等の水性膨潤性ポリマー等が挙げられ任意に使用されるが、粘着防止層用高分子ポリマーとして好ましくは、酸基遮断性、皮膜形成性、耐湿湿度、塗工性等より、重合度500〜3000、ケン化度80〜99%のポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールが好ましい。

【0012】本発明において水又は水性で現像できる高分子ポリマーに含有される界面活性剤とは、例えば炭素数5〜21個のアルキル基をもつアニオン系、ノニオン系、両性系より選ばれた一種以上の界面活性剤であり、アニオン系界面活性剤の具体例としては、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、 α -アルキルスルホン酸塩、オレフィンスルホン酸塩、ジアルキルスルホホ酸塩、 α -スルホン化脂肪酸塩、N-メチル-N-オレイルタウリン、アルキル硫酸塩、ロート油などの硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩等が挙げられ、粘着防止層の塗布性及び剥離性を考慮して、一種又はそれ以上任意に選択でき、その含有量の規制はないが、特に含有量としては水又は水性高分子ポリマーに対して、0.01〜20重量%、好ましくは0.01〜

4

10重量%、更に好ましくは0.01〜3重量%含有することが好ましい。前記アニオン系界面活性剤を配合して得られた粘着防止層のヨウ化メチレン液による濡れ接触角度は、35度から60度、特に37度から52度が好ましい。

【0013】ノニオン系界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン化ヒマシ油等が挙げられ、粘着防止層の塗布性及び剥離性を考慮して、一種又はそれ以上任意に選択することができ、水又は水性高分子ポリマーに対して、0.01〜10重量%、好ましくは、0.01〜3重量%、更に好ましくは、0.01〜0.5重量%含有することが好ましい。このようにして得られた粘着防止層のヨウ化メチレン液による濡れ接触角度は35度から60度、特に45度から55度が好ましい。

【0014】両性系界面活性剤の具体例としては、N,N-ジメチル-N-アルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N,N-ジアルキルアミノアルキレンカルボン酸塩、N,N,N-トリアルキル-N-スルホアルキレンアンモニウムベタイン、N,N-ジアルキル-N,N-ビスポリオキシエチレンアンモニウム硫酸エステルベタイン、2-アルキル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチレンイミダゾリウムベタイン等が挙げられ、粘着防止層の塗布性及び剥離性を考慮して、一種又はそれ以上任意に選択することができ、水又は水性高分子ポリマーに対して、1重量%未満、好ましくは、0.01〜0.5重量%含有することが好ましい。このようにして得られた粘着防止層のヨウ化メチレン液による濡れ接触角度は、35度から60度、特に45度から59度が好ましい。

【0015】なお本発明において、粘着防止層の濡れ接触角度測定に用いられるヨウ化メチレン液は、固体表面への液体の濡れ性、更には、固体表面への樹脂の接着性に関する固体表面化学又は界面化学等にはしばしば用いられる既知の液体である。このように粘着防止層の濡れ接触角度に規制をもたせる事は、単にカバーフィルムの剥離さかけや剥離性を容易にさせる目的のみならず、感光性樹脂体の製造時又は製版工程での作業時に異常な剥離がしないようにすることも重要な要素である。例えば、前記記載の陰型版をさらに設けた技術の場合、ヨウ化メチレン液による濡れ接触角度は、60度以上で、感光性樹脂体上層のカバーフィルムを陰型版から剥離しようとする、非常に容易に剥離することができるもの

(5)

特開平5-313376

7

8

オン株製 GEORGN、セオスパン、Hercules株製 HERCLO R)、塩素化ポリエチレン〔昭和電工株製、エラスレン、大阪曹達工業株製、ダイソラック、Hoechst株製 HO RTALITZ、Dow Chemical株製 DOWCE〕、塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン、塩化化ポリプロピレン、塩素化エチレン-プロピレンゴムなどが挙げられ、これらのポリマーは単独でも、二種以上組合せて用いてもよい。ポリマーの塩素含有率は、15~50重量%、好ましくは15~40重量%であり、この範囲をはずれると、その柔軟性が損なわれたり、熱安定性が悪くなって、感光性樹脂組成物が硬すぎたり、着色が生じ易くなるので好ましくない。なお塩素原子を含む共役ジエン系炭化水素重合体又はその共重合体は主鎖中に炭素不飽和結合を含有するので、耐候性などの化学安定性が飽和結合のみの場合より劣る欠点がある。また光照射後の感光性樹脂組成物の物性は本発明における(A)成分の性質に大きく依存するので、(A)成分が本質的にゴム弾性体であることが好ましい。そのため、そのT_gは5℃以下が必要であり、特に-15℃以下が好ましい。

【0024】なお本発明で用いられる感光性樹脂組成物は、前記(A)成分であるポリマーのみならずこれと相容性の良好かつ耐オゾン性のあるエラストマー、たとえばアクリルゴム、ポリウレタン系エラストマーなどをブレンドしてもよい。なお(A)成分の全組成物中の含有率は、印刷版としての物性および形状保持性を考慮して20重量%以上、特に30重量%以上が好ましく、また光重合性の点からみて、80重量%以下、特に70重量%以下が好ましい。

【0025】(B)成分である親水性ポリマーとは水、または水を主成分として、アルカリ性水溶液、酸性水溶液、有機溶剤、又は界面活性剤等を含む現像液に可溶あるいは膨潤(分散)するポリマーを意味し、-CO₂H基、-SO₃H基、(Mは水素原子、周期表第I、II、III族元素、アミン、アンモニウムを示す)-NH₂、-OHなどの親水基を有し、かつ鎖状で架橋の無いポリマーである。このような親水性ポリマーの例として、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロースなどの汎用樹脂の他に(メタ)アクリル酸とジエン化合物を共重合させたジエン系ゴム、無水マレイン酸で変性した液状ポリブタジエン、又特に効果的な特格としては-COO(Mは水素原子、周期表第I、II、III族元素、アミン、アンモニウムを示す)を50~50,000当量/10⁶g有するポリマーであり、前記周期表第I、II、III族元素としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、ホウ素、アルミニウムなどが挙げられる。なお本発明において-COO基が50当量/10⁶g未満では水に対する親和性が劣り中性水で現像することが難しく、一方50,000当量/10⁶gを超えると、耐水系インキ性が劣るので好ましくない。

【0026】親水性ポリマーとして具体的には-COO基含有ポリウレタン、-COO基含有ポリウレアウレタン、-COO基含有ポリエステル、-COO基含有エポキシ化合物、-COO基含有ポリアミド酸、-COO基含有アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、-COO基含有スチレン-ブタジエン-コポリマー、-COO基含有ポリブタジエン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、メチルセルロース(MC)、ポリエチレンオキシド、ポリエチレンイミン、及び該化合物誘導体等が使用できるが、これらに限定されるものではない。

【0027】なお前記親水性ポリマーに含有されるカルボキシル基の少なくとも一部を中和するために使用される化合物としては、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等アルカリ金属の水酸化物、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸アルカリ金属塩、カリウムヒポキサイト、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属のアルコキシド、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の多価金属の水酸化物、アルミニウムイソプロポキシドを始めとする多価金属アルコキシド、トリエチルアミン、トリ*n*-プロピルアミン等の第3級アミン、ジエチルアミン、ジ*n*-プロピルアミン等第2級アミン、モノエチルアミン、*n*-プロピルアミン等第1級アミン、モルホリン等の環状アミン、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等アミノ基含有(メタ)アクリレート、炭酸アンモニウム等、アンモニウム塩、等を挙げることが出来る。これらは、単独あるいは複数種組み合わせて使用してよい。また前記親水性ポリマーは-COO基以外に親水部としてポリオキシアルキレン鎖を有していてもよく、また架橋剤として作用できるようにエチレン性不飽和基を含有していてもよい。

【0028】また(B)成分として前記親水性ポリマー以外に例えば、水酸基、アミノ基、スルホン酸基等の親水性基および/あるいはポリオキシアルキレン鎖を有するポリマーなどを併用してもよい。なお(B)成分の全組成物中の含有率は、水系現像性や耐水系インキ性を考慮して、5~50重量%、特に7~40重量%がさらに7~30重量%が特に好ましい。また(B)成分の全組成物中の含有率は、(A)成分より少ないことが必須であり、(A)成分より多いと耐水系インキ性が悪くなる。

【0029】(C)成分のエチレン性不飽和化合物は少なくとも1個の末端エチレン性基を含有するものであり、この化合物は遊離ラジカル開始された連鎖生長付加重合により高分子重合体を形成し得るものである。適当なエチレン性不飽和化合物はポリオール類の不飽和エステル、特にα-メチレンカルボン酸とのかかるエステル類であり、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリ

レート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1,4シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートジアリルフタレート、フマル酸ジエチルエステル、マレイン酸ジブチルエステルなどが挙げられ、またN-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ラウリルマレイミドなどのN置換マレイミド化合物、オリゴニトリル・ブタジエンジ(メタ)アクリレート、オリゴニトリル・ウレタン(メタ)アクリレート、オリゴウレタンジ(メタ)アクリレート、オリゴブタジエンジ(メタ)アクリレート、オリゴブタジエン・ウレタンジ(メタ)アクリレートなどのオリゴ(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは単独でも組合せて用いてもよい。

【0030】(C)成分の組成物中の含有率は1~50重量%が好ましく、1重量%より少ないと光重合性に支障が出るため、現像後に画像が残らなくなる。逆に50重量%より多いと形状保持性に支障が出る。また光照射後の版が硬く、脆くなるため、フレキシ印刷用版材としては不向きになるので好ましくない。さらに望ましくは5~40重量%である。

【0031】(D)成分である成分(B)の溶解度が成分(A)の溶解度より大である溶剤としては、極性の高い溶剤が挙げられる。即ち親水性ポリマー(B)成分を膨潤、分散、溶解するが、疎水性ポリマーに対する膨潤度が小さい溶剤である。このような溶剤として具体的には、水、炭素数が1~5であるアルコール等を挙げることが出来、前記水にはアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、アルキルスルホン酸ソーダ、アルキルエテルスルホン酸ソーダなどの界面活性剤や脂肪酸、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウムあるいはそれらの塩を含有していても良い。またアルコールとしてはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、1-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ネオペンチルアルコールなどが挙げられる。更には(D)の要件を満たすものであれば、エステル系、ケトン系、アミド系溶剤等を挙げることが出来る。具体的には酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの溶剤は単独あるいは組み合わせて混合溶剤として使用することが出来る。

【0032】(D)成分は、感光性樹脂印刷版の性能発現上全組成物中に含有される量が限定され、その範囲は、全組成物に対して0.001重量%~5重量%であり好ましくは、0.001重量%~2.0重量%未満である。(D)成分の含有量が全組成物に対して5重量%を越えると、光重合前の原版が軟くなりコールドフロー、塑性変形等が発生することになり、また光重合、製版後のレリーフとして、凸部の変形(いわゆるロースポット)を生じ、鮮明な画像を得ることが出来ない。

【0033】(E)成分光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン類、ベンゾイニン類、アセトフェノン類、ベンジル類、ベンズイン・アルキル・エーテル類、ベンジルアルキルケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類等が挙げられる。具体的には、ベンゾフェノン、クロルベンゾフェノン、ベンズイン、アセトフェノン、ベンジルベンズイン、メチルエーテル、ベンズインエチルエーテル、ベンズインイソプロピルエーテル、ベンズインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジイソプロピルケタール、アントラキノン、2-クロルアントラキノン、チオキサントン、2-クロル・チオキサントン等がある。これらは組成物中、0.01~5重量%含有されるのが好ましい。0.01%より少ないと光重合開始能に支障が出、5%より多いと、自ら発光により硬化深度が得られなくなり、現像により画像が欠け易くなるので好ましくない。さらに望ましくは0.1~3重量%である。

【0034】光架橋反応4抑制することなく、単に熱重合のみを防止するために、前記要件(A)~(E)以外に、(F)熱重合禁止剤を0.001~5重量%含有させてもよい。有用な熱重合禁止剤としては例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノエチルエーテル、カテコール、p-1-ブチルカテコール、2,6-ジ-1-ブチル-p-クレゾールなどが挙げられる。

【0035】感光性樹脂組成物には他の可塑剤として、液状ポリブタジエンゴム、液状ポリアクリロニトリルブタジエンゴム、液状ポリスチレンブタジエンゴム、液状イソブレンゴム等の、液状ゴムやポリビニルクロライド、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、等の比較的低分子量のエラストマー、シリカ、珪藻土等の微粉体等を含有することができる。

【0036】前記感光性樹脂組成物を用いて、印刷原版および印刷版を作成する方法としては、前記各組成成分を任意の順序により適当な溶剤、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルエチルケトン、トルエンシクロヘキサノン、クロロホルム等及び水、アルコールを始めとする親水性ポリマーを膨潤、分散、溶解させる溶剤すなわち(D)成分に通常の条件で溶解混合し、溶剤を除去して後適当な支持体、例えばポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのフィルムに加熱、圧着することにより作成することが出来る。支持体と異なる面

(7)

特開平5-313376

11

に、本発明組成物である可塑剤を含むヒドロキシアルキルセルロース塗布膜を感光性樹脂面になるようにコートしたカバーフィルムを圧着して感光性樹脂の積層体を作成する。なお、カバーフィルムの剥離性は容易な程好ましいが、感光性積層体の製造、包装及び運搬、更には製版工程での作業等を考慮すると、平衡剥離強度は3～6 g/cm、好ましくは4～5 g/cmにあることが望ましい。

【0037】前記方法によって得られた感光性樹脂印刷原版を硬化させる際に使用される紫外線は150～500nmの波長、特に350～400nmの波長領域のものが有効であり、使用される光源としては低圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク灯、紫外線けい光灯、ゲミカルランプ、キセノンランプ、シリコニウムランプなどが望ましい。前記感光性樹脂印刷原版は上記光源を用いて透明画像を有するネガフィルムを当てて紫外線を照射し画像露光させた後、露光されない非画像部を約25℃～45℃で現像液を用いて除去することにより、鮮明なレリーフ画像を有する本発明印刷版が得られる。

【0038】前記現像液としては、生活用水一般を含むpH5.0～9.0の水が最善であり、該水を主成分として、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ性化合物、界面活性剤、水溶性有機溶剤等を含有してもよい。なお上記界面活性剤としては、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ等が最善であり、他にアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤が使用できる。

【0039】本発明において用いられる現像装置は上記現像液を露光した感光性樹脂印刷原版にブラシを接触させながら浸漬又は噴霧して実施される。現像液の接触によって、本発明組成物よりなる粘着防止層は膨潤、ゼイ化し、ブラシがけて容易に除去され、次いで非露光部分が除去される。

【0040】現像後の版に付着する現像液は水で洗い落とし、更に付着した水をふき取り乾燥する。乾燥は強制空気又は赤外線などで行うが、特にその条件は制約されない。乾燥後の版は露光に用いた光源によって更に露光するいわゆる後露光操作によって、完全に硬化される。

【0041】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお実施例中、部とあるのは重量部を意味する。

【0042】実施例1

純水97.4部にポリビニルアルコールAH26〔日本化成化学工業（株）ケン化度約98モル％〕を2.5部添加し、70～80℃の温湯バス中で約2時間攪拌し、透明な水溶液を得た。この水溶液にアニオン系界面活性剤ロート油〔共栄社油脂化学（株）固形分47％〕0.27

12

部添加と0.8部添加の2水準を作成し、更に30分間攪拌した。次にこの水溶液を毎分6mの速度でゲミカルマットしたポリエチレンフタレート（東洋クロス（株）製、TC-5000）厚み95μm上にロールコーターでコートし100℃で乾燥させた。このようにして得られた粘着防止層は、いずれも2.0μmの厚みであった。これ等の粘着防止層を、協和化学製接触角試験機を用いて、ヨウ化メチレン液にて接触角度を測定したところ、ロート油0.27部添加の場合、51.2度、0.8部添加の場合、47.3度であった。

【0043】実施例2

純水97.4部にポリビニルアルコールAH26を2.5部添加し、実施例1と同様な方法で溶解し、透明な水溶液を得た。この水溶液にアニオン系界面活性剤ハイテノール183〔第一工業製薬（株）固形分100％〕0.12部添加と0.37部添加の2水準を作成し、更に30分間攪拌した。実施例1と同様な方法でコート及び乾燥し、いずれも1.7μmの厚みの粘着防止層を得た。また実施例1と同様な方法で、接触角度を測定したところ、0.12部添加の場合、50.0度、0.37部添加の場合、57.1度であった。

【0044】実施例3

純水97.4部にポリビニルアルコールAH26を2.5部添加し、実施例1と同様な方法で溶解し、透明な水溶液を得た。この水溶液にアニオン系界面活性剤ゲンノールPP-2030〔ライオン（株）固形分100％〕0.12部添加と0.37部添加の2水準を作成し、更に30分間攪拌した。実施例1と同様な方法でコート及び乾燥し、いずれも2.0μmの厚みの粘着防止層を得た。実施例1と同様な方法で、接触角度を測定したところ、0.12部添加の場合、37.5度、0.37部添加の場合、40.2度であった。

【0045】実施例4

純水97.4部にポリビニルアルコールAH26を2.5部添加し、実施例1と同様な方法で溶解し、透明な水溶液を得た。この水溶液にノニオン系界面活性剤ノイゲンEA-120〔第一工業製薬（株）固形分100％〕0.12部添加と0.37部添加の2水準を作成し、更に30分間攪拌した。実施例1と同様な方法でコート及び乾燥し、いずれも1.7μmの厚みの粘着防止層を得た。実施例1と同様な方法で、接触角度を測定したところ、0.12部添加の場合、48度、0.37部添加の場合、54.1度であった。

【0046】実施例5

純水97.4部にポリビニルアルコールAH26を2.5部添加し、実施例1と同様な方法で溶解し、透明な水溶液を得た。この水溶液に両性系界面活性剤リボミンCH〔ライオン（株）固形分20％〕0.6部添加し、更に30分間攪拌した。実施例1と同様な方法でコート及び乾燥し、1.8μmの厚みの粘着防止層を得た。実施例

(8)

特開平5-313376

13

1と同様な方法で、接触角度を測定したところ、57.3度であった。

【0047】実施例6

純水97.4部にヒドロキシプロピルメチルセルロースE-3〔日本曹達（株）分子重3～5万〕を2.5部添加し、室温で約1時間攪拌し、透明な水溶液を得た。この水溶液にアニオン系界面活性剤ロート油0.52部添加し、更に30分間攪拌した。実施例1と同様な方法でコート及び乾燥し、1.6μmの厚みの粘着防止層を得た。実施例1と同様な方法で、接触角度を測定したところ、35.3度であった。

【0048】この感光性樹脂組成物を用いてヒートプレス機で100℃、150kg/cm²の圧力で、125μm厚みのポリエステルフィルムと、実施例1～6で得られた粘着防止層を有するケミカルマットフィルム間で、粘着防止層が感光性樹脂と接するように10秒間加熱加圧して、厚さ2.0mmのシート（印刷原版）を作成した。次に、（株）京洋ボールドウィン製引張試験機（以下テンシロンという）を用いて、実施例1～6で得られた厚さ2.0mmシートからのケミカルマットフィルム
20 の剥離さっかけ強度及び平衡剥離強度を測定したところ、剥離さっかけ強度は2～5g/cm、平衡剥離強度

14

は3～6g/cmの範囲にあり、剥離が容易であった。感光性樹脂上の粘着防止層の表面を観察したところ、平滑で鏡面状の表面を示し、触手による粘着性はなかった。更に実施例1～6で得られた2.0mm厚みのシートを35℃/85%RHの加温湿下に1週間処理し、剥離性を評価したところ、粘着防止層の吸湿による剥離の異常は認められなかった。

【0049】次に参考例1で得られた印刷原版に画像を有するネガフィルムをその上に密着して水銀灯（大日本スクリーン社製）で、照度25W/m²、8分間露光を行った。ネガフィルムを除いた後、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ2重量%を含有する中性水で40℃15分間、ブラシによる現像を行ったところ、レリーフ（印刷版）の深さ0.8mmの画像パターンが得られた。この画像パターンは使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していると共に、レリーフに小シワの発生は認められなかった。また、得られたレリーフはインキの受渡転移性もよく、鮮明な画像を示していた。表1に実施例1～6で得られた特性を示す。

【0050】

【表1】

(9)

特開平5-313376

15

16

実施例												比較例
例												
1		2		3		4		5	6	1	比較例	
ロート油	0.8部	0.12部	0.37部	0.12部	0.37部	0.12部	0.37部	0.5部	0.52部	0-1部		
51.2	47.3	50.0	57.1	37.5	40.2	48.0	54.1	57.3	35.3	22.6	PEG1000	
接触角度(度)												
(1) 粘着防止層	4	3	3	2	4	2	2	5	5	12		
(2) 印刷原紙	5	4	4	3	3	3	5	4	6	15		
	良	良	良	良	良	良	良	良	良	悪		
35℃/35%×701 処理剥離性												
(3) レリーフ	良	良	良	良	良	良	良	良	良	悪		
(4) 印刷物	良	良	良	良	良	良	良	良	良	悪		

【0051】比較例1

純水97.4部にポリエチレングリコールAH26（日本化成化学工業（株）ケン化度約98モル％）を2.5部添加し、70～80℃の温水バス中で約2時間攪拌し、透明な水溶液を得た。この水溶液に分子量1000のポリエチレングリコール1.9部添加し、更に30分間攪拌した。この水溶液を毎分6mの速度で、ケミカルマットしたポリエチレンフタレート（京洋クロス（株）製TC-5000）厚み95μm上にロールコーターでコート

し、100℃で乾燥し、2.0mm厚みのポリエチレングリコール8重量%を含む粘着防止層を作成した。この粘着防止層を用いて、ヨウ化メチレン液にて接触角度を測定したところ、22.6度であった。

【0052】比較例1で作成した粘着防止層を用いて、参考例1と同様にて2.0mmのシート（印刷原紙）を作成して、最上層のケミカルマットフィルムの剝離強度をテンシロンにて測定したところ、剝離きかけ強度は、12g/cm、平衡剝離強度は15g/cmであっ

(10)

特開平5-313376

17

た。更に、35℃/85%RHの加温湿下で処理したところ、1日後で剥離することができなくなった。次に比較例1で得られた2.0mmの厚みのシートを用いて、参考例1と同様な方法で画像パターンを有するレリーフを作成しようとケミカルマットフィルムを剥離した時、印刷原版が凸状に変形した。得られたレリーフ（印刷版）は、深さ0.8mmの画像パターンが得られたものの、レリーフ表面に小シワの発生が認められた。また得られたレリーフを用いて印刷したところ、印刷物にはインキの転移斑が認められた。

【0053】

18

【発明の効果】本発明の感光性積層体に用いられる粘着防止層は、製版工程でのカバーフィルム剥離作業を容易にさせると共に、それに伴って最も大きい効果は、カバーフィルム剥離容易に起因した感光性樹脂版の凸状変形を防止し、感光性樹脂版表面に発生し易い小シワの発生を防止できることである。また本発明の粘着防止層は、湿湿度による影響を受けないという効果もあり、これ等のことは製版時の作業性を向上させると共に、印刷物の信頼性を得ることができるので、産業界に寄与すること

19 大である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.